






**Proton-conducting polymer membrane for use in membrane-electrode units for fuel cells, obtained by heating a polyazole polymer with polyphosphoric acid and coating the solution onto a substrate, e.g. an electrode**

**Patent number:** DE10144815  
**Publication date:** 2003-03-27  
**Inventor:** CALUNDANN GORDON [US]; SANSONE MICHAEL J [US]; KIEFER JOACHIM [DE]; UENSAL OEMER [DE]  
**Applicant:** CELANESE VENTURES GMBH [DE]  
**Classification:**  
 - international: C08J5/22; C08L79/06; H01M8/02  
 - european: B01D67/00F10; B01D71/62; C08J5/22B2D  
**Application number:** DE20011044815 20010912  
**Priority number(s):** DE20011044815 20010912

**Also published as:**

 WO03022412 (A3)  
 WO03022412 (A2)  
 EP1427517 (A3)  
 EP1427517 (A2)  
 CA2459775 (A1)

more >>

**Abstract of DE10144815**

Proton-conducting polyazole-based polymer membranes obtained by heating a polyazole polymer with polyphosphoric acid at up to 400 deg C under inert gas and coating the solution obtained onto a substrate. A proton-conducting polymer membrane based on polyazoles, obtained by (A) dissolving a polyazole polymer in polyphosphoric acid (PPA); (B) heating the solution at up to 400degreesC under inert gas; (C) forming a membrane from the solution on a substrate; and (D) processing to obtain a self-supporting membrane. Independent claims are also included for: (1) electrodes with a proton-conducting polymer coating obtained by stages (A) and (B) as above, followed by coating the solution onto an electrode and processing the coating (2) a membrane-electrode unit containing membrane(s) as defined above and electrode(s) (optionally as defined above) (3) fuel cells containing membrane-electrode units as described above.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 44 815 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/22**  
C 08 L 79/06  
H 01 M 8/02

②① Aktenzeichen: 101 44 815.5  
②② Anmeldetag: 12. 9. 2001  
④③ Offenlegungstag: 27. 3. 2003

**DE 101 44 815 A 1**

⑦① **Anmelder:**  
Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt, DE

⑦② **Erfinder:**  
Calundann, Gordon, Dr., North Plainfield, N.J., US;  
Sansone, Michael J., Dr., Berkeley Heights, N.J.,  
US; Kiefer, Joachim, Dr., 65510 Idstein, DE; Uensal,  
Oemer, Dr., 55128 Mainz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Protonenleitende Membran und deren Verwendung**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyzolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen eignet.

**DE 101 44 815 A 1**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

[0002] Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in einer Festphasen-Polymerisation. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

[0003] Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

[0004] Protonenleitende, d. h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

[0005] Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen – zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

[0006] Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

[0007] Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembranen auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde.

[0008] Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 120°C) nicht überschritten.

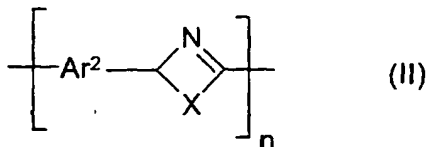
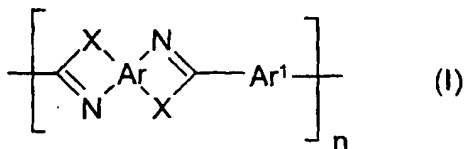
[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

[0010] Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn das kommerziell erhältliche Polyazol-Polymere in Polyphosphorsäure gelöst zur Herstellung der Membran eingesetzt wird. Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit, das nachträgliche dotieren der Folie entfällt.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

[0012] Die in Schritt A) eingesetzten Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann, Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt.

[0013] Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0014] Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

[0015] Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettinge Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

[0016] Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

[0017] Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettinge Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

[0018] Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

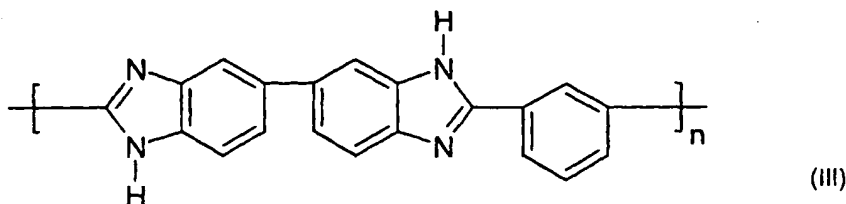
[0019] Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

[0020] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

[0021] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

[0022] Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

[0023] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (III) wiedergegeben:



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

[0024] Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,2 bis 3 dl/g.

[0025] Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

- [0026] Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung des Präpolymers kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.
- 5 [0027] Die Bildung der Polymermembran gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln, Extrusion) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit verdünnter oder konzentrierte Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) und/oder Wasser versetzt werden.
- 10 [0028] Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die Dicke beträgt zwischen 20 und 2000  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 30 und 1500  $\mu m$ , insbesondere zwischen 50 und 1200  $\mu m$ . Die Temperatur der erwärmten Lösung beträgt bis zu 400°C, vorzugsweise zwischen 150 und 350°C, insbesondere zwischen 190 und 300°C.
- [0029] Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt D).
- 15 [0030] Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.
- 20 [0031] Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 400  $\mu m$ , vorzugsweise zwischen 20 und 200  $\mu m$ , insbesondere zwischen 20 und 150  $\mu m$ , die selbsttragend ist.
- [0032] Die in der Polyphosphorsäure vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (z. B. Netzwerke des Polyazols mit der Polyphosphorsäure) führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.
- 30 [0033] Die obere Temperaturobergrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.
- [0034] Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, Wasserdampf und/oder verdünnte Phosphorsäure gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.
- 35 [0035] Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.
- [0036] In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.
- 40 [0037] Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40–80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.
- 45 [0038] Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran ist selbsttragend, d. h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.
- [0039] Über den Grad der Hydrolyse, d. h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholungseinheit der Formel (III), d. h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 35, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich und führen zum Verlust der mechanischen Integrität.
- 50 [0040] Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit.
- 55 [0041] Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,12 S/cm.
- [0042] Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.
- 60 [0043] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.
- 65 [0044] In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die

Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.  
 [0045] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

[0046] Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 250 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm hat.

[0047] Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

[0048] In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0049] Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0050] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine beschichtete Elektrode und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran in Kombination mit einer weiteren Polymermembran auf Basis von Polyazolen oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen aufweist. Als Polyazol wird hierbei ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II), insbesondere der Formel (III).

[0051] Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

## BEISPIELE

### Membranherstellung

[0052] 10 g Polybenzimidazole (PBI) mit einer inherenten Viskosität (IV) von 0,92 dl/g erhalten von der Fabrikationsanlage in Rock Hill, USA, werden in einen 100 ml Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, Stickstoff-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Dazu werden 90 g Polyphosphorsäure ( $P_2O_5$ -Gehalt = 83,4% (Der Gehalt wurde analytisch bestimmt) gegeben. Diese Mischung wird auf 270°C geheizt und dort während 14 h gehalten. Das PBI Polymer löst sich komplett in PPA, aber die 10% PBI/PPA Lösung ist sehr hochviskos. Bei dieser Temperatur werden 33,33 g einer 85% Phosphorsäure zugegeben. Die so erhaltene Mischung wird unter Rühren während 1 h auf 240°C abgekühlt und es entsteht eine homogene, giessfähige Lösung. Die erhaltene 7,5%-ige PBI Lösung in 106,9% PPA wird bei 240°C auf Glasplatten gerakelt, die vorher auf 100°C hochgeheizt wurden. Es wurden Filme mit einer Dicke von 150 µm und 200 µm gerakelt. Diese Filme wurden dann bei Raumtemperatur unter Umgebungsbedingungen während 3 Tagen stehen gelassen. Durch Absorption der Feuchtigkeit aus der Luft hydrolysiert Polyphosphorsäure zu Phosphorsäure. Überschüssige Phosphorsäure wird abgetupft und eine mechanisch stabile Membran bestehend aus dem PBI/Polyphosphorsäure/Phosphorsäure-System erhalten.

[0053] Zur Bestimmung der inherenten Viskosität wird ein Teil der Lösung nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen. Das so erhaltene harzförmige Produkt wird filtriert, dreimal mit destilliertem Wasser in einem Knetter gewaschen, neutralisiert mit Ammoniumhydroxid, nochmals dreimal mit Wasser gewaschen und abschliessend bei 120°C und 1 Torr während 16 h getrocknet und so ein PBI Pulver erhalten. Das PBI Pulver wird mit einer Konzentration von 0,4 Gew.-% in 96% Schwefelsäure gelöst und dann die inherente Viskosität mit einem Ubbelohde-Viskosimeter in einem bei 25°C temperierten Bad zu 1,68 dl/g bestimmt.

### Bestimmung der Membraneigenschaften

[0054] Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden die Membranen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegeben und die freigesetzte Säure gegen 0,1 molare Natronlauge titriert. Nach der Titration werden die Membranen in einem Trockenschrank bei 150°C während 4 h getrocknet. Dann wird das Trockengewicht  $m_0$  bestimmt. Der Säuregehalt, gemessen als Verhältnis Molmenge  $H_3PO_4$  pro Wiederholungseinheit Polybenzimidazol (Molmasse PBI = 308 mol/g) wird aus der Menge der bis zum Äquivalenzpunkt verbrauchten Lauge und  $m_0$  berechnet.

[0055] Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohmschen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

[0056] Die Eigenschaften der erfindungsgemässen Membranen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Membran	Membrandicke nach Rakeln [μm]	n(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )/n(PBI)	Messtemperatur	Spezifische Leitfähigkeit [S/cm]
1	150	13,2	25	0,115
			40	0,099
			60	0,074
			80	0,081
			100	0,101
			120	0,118
			140	0,126
2	200	14	160	0,128
			25	0,115
			40	0,087
			60	0,071
			80	0,080
			100	0,100
			120	0,115
			140	0,124
			160	0,126

## Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymerrmembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,

B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,

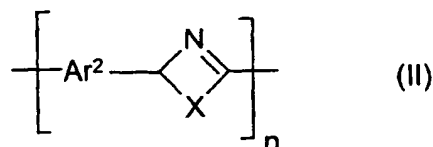
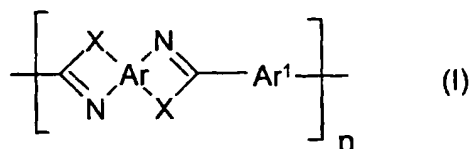
C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und

D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (acidimetrisch) von mindestens 85% hat.

3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) anstelle einer Lösung des Polymeren eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Form(e) (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

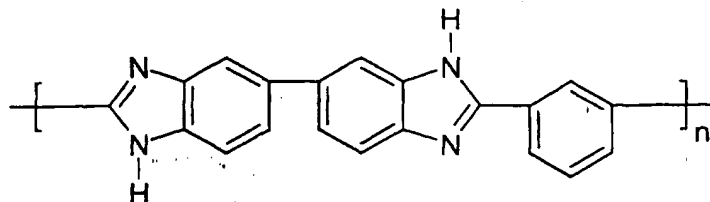
Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine

1-20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) eingesetzt wird.

6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel (III) enthält



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt B) und vor Schritt C) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser, verdünnter Phosphorsäure und/oder Wasserdampf erfolgt.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) als Träger eine Elektrode gewählt wird.

12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildete Membran eine Dicke zwischen 20 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 1500 µm, insbesondere zwischen 50 und 1200 µm hat.

13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 400 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 200 µm, insbesondere zwischen 20 und 150 µm, die selbsttragend ist.

14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.

15. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Lösen des Polyazol-Polymeren in Polyphosphorsäure,

B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,

C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und

D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Schicht.

16. Elektrode gemäß Anspruch 15, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 300 µm, vorzugsweise zwischen 5 und 250 µm, insbesondere zwischen 10 und 100 µm hat.

17. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 15 oder 16 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13.

18. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13.

19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 15 oder 16.

20. Membran-Elektroden-Einheit gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine weitere Polymermembran auf Basis von Polyazolen und/oder einer Polymerblendmembran enthaltend mindestens ein Polymer auf Basis von Polyazolen enthält.

21. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß einem der Ansprüche 17 bis 20.



- Leerseite -